

硅基集成光子器件及聚合物集成光子器件 前沿发展研讨会

论 文 集

2001 年 11 月 20 日——2001 年 11 月 23 日

浙江 杭州

主办单位：中国电子学会 信息光电子专业委员会
半导体与集成技术分会

集成光电子国家重点联合实验室

浙江大学硅材料国家重点实验室

“半导体光子集成基础研究”重大基金项目组

承办单位：浙江大学信息学院半导体光电子技术与系统研究所

前 言

微电子技术是建立在半导体材料——硅基础上的。半个世纪以来，微电子技术的迅猛发展改变着人们生产和生活的方式。光子学是以光子作为信息的载体的新兴学科。光子学的出现既是对微电子学的重要补充，也是全新的发展。微电子技术 with 光子技术是未来信息社会的两大支柱，因此，硅基光子学特别是集成硅基光子学的研究与发展具有极重要的意义。

近几年快速发展起来的有机/聚合物集成光子技术是光子学研究极具闪光点的另一项前沿研究。

光源是集成光子器件中必不可少的器件。由于 Si 材料能带结构的特殊性，硅基发光器件研究一直没有取得突破性进展。近几年有机/聚合物电发光器件研究取得了可喜的成功，而且将有机/聚合物与硅基相结合无疑也是一件很有意义的研究。

本研讨会曾对迅速发展的 Si 基及有机/聚合物材料光子学进行过专题讨论。本次会上将对 Si 基及有机/聚合物发光机理进行专题研讨，以期将该项研究引向深入，进一步推动它的发展。

人事部、教育部、浙江省人事厅“百千万人才工程”计划对 Si 基光子材料及器件的研究极为重视，委托浙江大学硅材料国家重点实验室共同举办本次研讨会。

许多组外专家学者在百忙之中应邀在本次会议上作专题报告，在此一并表示衷心的感谢。

王启明

2001.11

目 录

第一部分 综述报告

从微电子发展需求出发, 努力探索 Si 基高效发光器件	王启明(1)
直接带隙硅基材料的计算设计	黄美纯, 朱神忠(11)
硅基纳米硅钨酸氧化硅电极发光	秦国刚, 陈源, 冉光照, 戴伦(15)
关于硅基纳米光电子集成	鲍希茂(33)
有机/聚合物发光器件的进展	刘式糖(40)
硅基光电功能薄膜材料及应用	叶志镇(46)

第二部分 硅基光子学

集成光波导电磁场传感器	马少杰, 李玉善(47)
在 Si 衬底上 ZnCdTe-ZnTe 量子阱的 MOCVD 生长及其特性研究	范希武, 单崇明, 张吉英等(50)
波导功率分配器的硅封装及可靠性实验	杨涛, 祝强高, 马琨, 许远忠, 杨桂生(54)
半导波导阵列光子的研制	周立兵, 丘思畴, 孙飞, 许远忠(57)
SOI 衬底的全内反射型阵列波导光栅(AWG)器件	江晓清, 李柏旧, 杨建义, 李锡华, 王明华(61)
Si 基 GaN 光电子材料与器件研究	郑有烈(64)
PIC 和 OEIC 的进展	王舒民(68)
多模干涉器研究进展	王明华, 马慧莲, 江晓清, 李锡华, 周强(78)
硅基光波导的制作方法研究	王文强, 唐行哲, 李铁, 王跃林(83)

第三部分 有机聚合物光子学

牛角结构全内反射型有机聚合物热光开关	杨建义, 杨方辉, 江晓清, 李锡华, 王明华(86)
阵列波导光栅复用/解复用器(AWG)的参数优化	郭文滨, 陈维友, 马春生, 刘彩霞, 董伟, 刘式糖(91)
波导型聚氨酯热光开关的研制	翟剑峰, 沈玉全, 邱玲, 杨晓红, 杜云, 吴荣汉(97)
硅基聚合物波导阵列光栅设计的研究	张大明, 陈开鑫, 马春生, 张洪波, 衣茂斌, 许武, 刘式糖(100)
Polymer/Si AWG 的材料与制作工艺研究	陈开鑫, 李得辉, 张洪波, 赵羽, 张大明, 衣茂斌, 刘式糖(104)
用高分子材料制造低损耗塑料光纤工艺的研究	王学忠(107)

从微电子发展需求出发, 努力探索 Si 基高效发光器件

王启明

集成光电子国家重点联合实验室

中国科学院半导体研究所 北京 100083

关键词: Si 基发光、能带工程、纳米结构、光电子集成

提 要

自 1991 年 Canham L. T 发现多孔 Si 的强发光特性之后, Si 基发光的系列性探索已走过了 10 年的路程。人们从中认清了一些重要的科学问题, 发展和掌握了许多新的技术, 也取得了许多有价值的重要进展。可以说过去的 10 年是处于四方探索的百花齐放阶段。本文着重评述介绍了四个方面的研究进展, 即局域态 nc-Si 的发光, 基于能带工程的 Si 基发光, 直接带隙 Si 化物的发光和 Ge/Si 量子点的发光研究, 指出了各自存在的问题, 提出了若干新的研究思路。

本文还把 Si 基发光的研究与微电子发展需求紧密结合, 由此提出了下一阶段开展 Si 基发光研究应予遵循的几项原则。

一. 引 言

微电子技术是当今信息化时代的关键支柱, 它渗透应用到国民经济和军事技术的各个领域, 人们骄傲地称谓当今的时代是 Si 的时代。在信息化时代中, 社会对信息量的传送与获知的需求将呈爆炸性增长, 大约每经半年就翻一番, 已经试验过的通信系统容量已高达 10.9Tb/s, 单信道实时传输, 则每一个信息码的时间宽度仅为 0.1ps。面对如此高速的信息流, 与之匹配的电子计算机的实时处理速率也应达到相应的水平。然而, 众所周知, 以电子作为信息载体的微电子芯片互连功能却受到了“瓶颈”效应的限制, 其响应速度难以超越 ns, 可见相差有 4 个量级。因此在未来 Si 基超快微电子系统芯片中, 用光子载体替代电子载体实现高速互连, 将是突破“瓶颈”限制的重要的可行途径。不幸的是 Si 属间接带隙材料, 发光效率比 III-V 族化合物半导体低 5 个量级, 而且带间复合寿命长达 μ s 量级。因此, 长期以来, 对 Si 基的高效发光一直不抱奢望。

1991 年 Canham L. T^[1]首次报导在阳极氧化的多孔 Si(PSi)中获得量子效率高达 10% 的可见光发射, 像一声春雷唤起了一股多孔 Si 发光的研究热潮。尽管一开始人们就认为多孔 Si 发光的实用性距微电子芯片光互连的应用相距甚远, 但它却带给人们一个重要启示, 即通过能带工程和掺杂工程的综合设计是可能实现

满足微电子芯片高速光互连需求的 Si 基高效率发光器件的。

90 年代初另一项重要的进展则是由于原子层外延生长技术的成功发展,使得能够在 Si 衬底上生长晶格失配度高达 4% 的 SiGe/Si 应变量子阱和超晶格,从而有可能在工艺兼容性很好的 Ge/Si 材料系中实现能带结构的人工改性,期望由此探索到实现高效率发光器件的理想途径。

因此,在 90 年代初,与多孔 Si 发光研究并行同时掀起了一场对 SiGe/Si 量子阱发光的研究热潮。

1995 年前,对 Si 基发光的研究路线主要沿以下 4 个方面²:

- 1、运用量子尺寸效应,在 Ge/Si 材料系中实现能带工程改性。包括量子阱结构以及 Ge/Si 超晶格布里渊折叠效应。
- 2、在 Si 中掺入高浓度稀土离子,形成局域化的杂质发光中心。
- 3、探索在 Si 基片上生长有直接带结构 Si 化物新材料,如 β -FeSi₂。
- 4、量子级连式的热电子带内光跃迁。

经过大约 5 年的研究后,人们逐渐获得以下若干重要的共识:

- 1、多孔 Si 的发光中心是处于 SiO₂ 层中的由杂质、缺陷产生的高密度局域态能级, Si 柱的量子尺寸效应只提供了对价带中电子有效泵浦的手段。
- 2、即使是构成量子阱或量子柱的间接带材料,由于其中一个维度(或二个维度)仍属宏观尺度,发光效率不可能有大幅度提高,除非在三维限制的量子点中才有可能。
- 3、稀土原子的发光起源于未饱和内层能态的电子跃迁,注入 Si 中的电子(或空穴)不可能进入内壳层被直接利用,因此不可能实现高效率的电注入发光。光激发的情况下,稀土离子只有与 O₂ 形成络合物后,才呈现为有效的发光中心,而 Si 中含有高浓度的 O₂ 则与微电子工艺不兼容。
- 4、Ge/Si 的带偏移只产生在价带处,量子限制效应只对空穴有效,限制了量子限制效应的局域化程度。

Si 基电注入高效率发光,未能如期得到突破。然而由于它的实现对当代微电子学的发展具有深远的重要意义,同时也包含有极其丰富的基础内涵,因此国际科学、工程界对此始终给予巨大的关注。自 1991 年以来国际权威杂志《Nature》和《Science》已先后登载过七篇代表性的研究论文^{3,4,5,6,7,8},每一篇论文所报道的内容都有令人振奋的进展。它预示着向最终目标的一步逼近,但是在前进的道路上,困难仍然很大,需要有更大的勇气,更多的创新和更先进工艺技术的采用。

早期的一些研究思路,例如 SiGe/Si 量子阱、量子线、超晶格布里渊区折叠效应和稀土离子在 Si 中的掺入等已逐渐被放弃,而转移到新的 Si 基材料(例如 Si/SiO₂, Si/SiGeC, Si/ α -Si:H 和 FeSi₂/Si 等)量子体系。纳米结构(或量子点)的运

用已成为重要的热点。同时更加注意这种 Si 基发光器件的研制与微电子芯片制作工艺的兼容性。至于发光波长的选择则无需拘束于光通信所使用的 $1.55\mu\text{m}$ 近红外波段。探索 Si 基发光的第二次热潮正在展开。

本文将就近五年来国内外的研究进展分类综述介绍,并对其发展前景作出评估。

二.局域态 nc-Si 的发光研究

秦国刚等人⁹从 1993 年首次提出的多孔 Si 发光的量子限制发光中心模型(QCLC)被普遍公认之后,有不少研究组遵循这一思路,努力探索一种能与微电子工艺兼容的制备 nc-Si/SiO₂ 结构的干法技术,企望借助 SiO₂ 中的有效发光中心实现 Si 基体系的高效发光。在 SiO₂ 膜中注入高剂量的 Si 离子为其典型的一例。随后又采用半透明电极(如 ITO 或 Au 薄膜等)将 SiO₂/p-Si 做成 MIS 结构。在低达 2V 的正偏置下,实现了电注入的 QCLC 发光。发光峰波长分别为 620 和 720nm,但发光强度未能有根本性突破。

电子、空穴对 SiO₂ 中局域态能级的注入分别来自电极层金属和 p-Si 衬底接触区,隧道穿越是主要运输机制。为了增强电子、空穴的隧穿机率,要求 SiO₂ 层很薄,一般小于 10nm(如 5nm 左右)。但在如此超薄的 SiO₂ 层中发光中心的总量是有限的,甚至有人认为多孔 Si 体系中的这类有效发光中心只有在较厚的 SiO₂ 层才存在。若 SiO₂ 层厚 < 3nm,可能此类发光中心的浓度已经很低了。即使中间夹上一层 nc-Si 量子阱结构,其贡献仍然有限。因此在设计 SiO₂ 层的厚度时应有一个折衷的优化考虑,如果采用 M/SiO₂/nc-Si/SiO₂/nc-Si/SiO₂...../p-Si 的多量子阱结构,也许有望得到较显著的提高。

一个崭新的重要进展是 2000 年 L. Pavesi 发表于《Nature》的工作⁸。采用 Si 离子注入(80KeV; $1 \times 10^{17}\text{Si}/\text{cm}^2$)于纯石英衬底或热氧化 SiO₂ 厚层(至少有 200nm),然后经 1100°C 高温退火 1 小时,使注入的高剂量 Si 在 SiO₂ 体内凝聚,在表面下约 110nm 处形成直径 ~3nm 的厚度约为 100nm 的 nc-Si 层,其浓度可达 $2 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 。用 390nm 波长,平均功率密度 ~1kW/cm² 的紫外激光泵浦,首次在长度分别为 200, 650 和 2000μm 的 nc-Si/SiO₂ 样品中观察到很高的光增益,峰值波长落在 750~800nm。净模增益达 70-90/cm,饱和值可达 100/cm,主要贡献来自于 nc-Si 的面密度高达 $10^{14}/\text{cm}^2$,比一般量子点结构的面密度大三个量级。发光机制与多孔 Si 相同,是一类三能级跃迁机制。如何在这类 nc-Si/SiO₂ 体系中实现电泵浦的发光和光放大则是一个有待突破的关键问题。由于 SiO₂ 材料是不导电的绝缘体,如何将二端电极注入的载流子转移到 nc-Si 中只能借助隧穿过程来实现,然而隧穿效应的实现却只对 <10nm 厚的势垒有效,而凝聚在 SiO₂ 中的 nc-Si 呈无序的随机分布。一旦出现间距 >10nm 的 nc-Si 对,则整个隧穿过程便不再有

效。利用反向偏置的击穿效应可以解决这个问题,但工作电压和热功耗都可能太大,对实现受激光发射比较困难。

2001年 Wai Lek Ng 发表在《Nature》杂志上的另一篇论文⁷中采用高剂量($1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$)的 30KeV 的 B 离子注入到 $2-4\Omega\cdot\text{cm}$ 的 n-Si 衬底上,再经 1000°C 20 分钟退火,高剂量 B 的注入既形成了突变 p-n 结,同时在结区又引入了大量的位错环,位错环的直径大约为 80-100nm,彼此间距为 20nm,在 p-n 结下方约 100nm 处形成一个位错环面阵。由于位错环边缘处有高达 25-50Gpa 的应力场,因而使边缘带隙增大了 325-750meV。通过 p-n 结正向注入的载流子在侧向将受到位错环势垒的二维量子限制,面呈现纳米状的空间分布。在室温下正向电注入观察到很强的发光,峰值波长为 $1.16\mu\text{m}$,FWHM 约 80nm,100mA 下发光功率达 $19.8\mu\text{W}$ 。最大发射功率为 $80\mu\text{W}$,对应外量子效率为 10^{-3} ,与 GaAs LED 比较只差一个量级。室温响应时间约为 $20\mu\text{s}$ 。发光效率随环境温度变化缓慢,类似量子点的发光特性。

发光机制起源于 nc-Si 的带间辐射跃迁,制作工艺与微电子完全兼容。值得斟酌的是如此高密度位错环的存在是否会产生攀移活动,其稳定性如何,它关系到发光效率的退化,也可能对周围的微电子器件性能产生不利的影响。再则,位错环只对注入载流子产生二维量子限制,在沿垂直于 p-n 结的方向,量子限制只依赖于高掺杂 B 区的带尾收缩,可能比较微弱。如果采取另一些有效措施,达到更有效的三维量子限制,或许发光效率还能得到进一步提高。这是一项振奋人心的重要进展。

从二个思路出发,可以突破 QCLC 模型的制约,实现 Si 中量子限制发光。其一是采用超薄厚($<10\text{nm}$) SiO_2 的同时,使 Si 层形成三维量子限制的纳米结构。在增大了 Si 中带间跃迁几率的同时,又减小了 SiO_2 层中缺陷的 LC 浓度。1995 年 Lu Z. H, Lockwood⁵ 在《Nature》上首先报导了在 MBE 生长的 $\alpha\text{-Si}/\text{SiO}_2$ 超晶格中获得了强的可见光发射,峰值能量在 1.6-2.3eV 之间,并观察到随 $\alpha\text{-Si}$ 层厚度(1-3nm)的减小而产生的蓝移现象,从而证实了在与多孔 Si 不同的结构中可以获得 Si 中的量子限制发光。

2000 年范希武等人¹⁰用溅射方法沉积 $\alpha\text{-Si}/\text{SiO}_2$ 多层纳米层,也得到了同样结果,并做成了交流场致发光器件。

另一个思路是鲍希茂等人¹¹于 1995 年提出的,采用 $\alpha\text{-Si:H}$ 代替 SiO_2 ,用施加负偏置的 PECVD 法在 50-150 $^\circ\text{C}$ 温度下,制备了 nc-Si/ $\alpha\text{-Si:H}$ 超晶格,层厚度分别为 1.6-4.0nm 和 8.0nm。非晶态 $\alpha\text{-Si:H}$ 的带隙比 Si 大,对 Si 中载流子具有限制效应。而 $\alpha\text{-Si:H}$ 又不存在 SiO_2 中的高浓度 LC 缺陷能级。他们又成功地获得了低电阻率的 $\alpha\text{-Si:H}$,从而实现了电注入的可见光发射,峰值分别是 630-680nm 和 730nm,HWFM 为 0.36eV 和 0.18eV,对应于势垒区 $\alpha\text{-Si:H}$ 内的发光和 nc-Si 的

发光。当 nc-Si 层的厚度从 4.0nm 变化到 2.1nm 时,观察到峰值波长从 750nm $\rightarrow$ 708nm 的蓝移效应,从而证实了 nc-Si 中发光的量子限制效应。

出自不同作者的上述研究都证实了一个共同的事实,即存在一个最佳的 Si 层厚度 $\sim$ 3-4nm。认为由于波函数隧穿, Si 中载流子的量子限制效果随 Si 层厚度的减小而减弱,而导致局限度的退化,可以认为实际上他们所研究的尚属多量子阱结构。均未见有发光效率的报导,估计大幅度提高仍比较困难。因为在超薄层 nc-Si/SiO₂ 超晶格中,沿生长方向 SiO₂ 势垒层很薄。Si 中电子、空穴波隧道穿透仍比较严重,因而有一个维度电子、空穴波的局域化程度不够强,带间跃迁的动量守恒仍然需要有一定量的声子参予。再则 Si-SiO₂ 界面态的非辐射复合可能对注入载流子是一种无谓的消耗。而对 nc-Si/ α -Si:H 体系, α -Si:H 层厚度的优化选择极其关键。太薄的势垒层如 <10 nm, nc-Si 阱中沿垂直方向的量子限制不强,尤其是 Si/ α -Si:H 的势垒应变又比 Si/SiO₂ 低,同样影响 nc-Si 阱中电子、空穴定域化的强度,然而太厚则 α -Si:H 中的复合又将消耗大量注入的电子、空穴,对提高阱中 nc-Si 的发光效率不利。

三、基於能带工程的 Si 基发光研究

早期提出的 Ge/Si 短周期超晶格中的布里渊区折叠效应导致导带 X 点最低谷平移到 Γ 点,从而使 Ge/Si 超晶格体系的带隙从间接带向直接带转变。这是一类典型的人工能带改性。然而实验上的难度很大,再者这种改性也只是在一个维度上实现,另外二个维度的电子状态是否也能得到改性,仍是一个未知的问题。

从物理上考虑,用以实现布里渊区折叠效应的超晶格中 Si 应是完整性好的类 Si 能带结构的单晶膜。R. Tsu 1993 年在《Nature》上发表的论文⁴就曾提出,采用 Si/O 超晶格结构,有可能获得能带改性。一个令人振奋的结果是 2000 年 Q. Zhang 和 R. Tsu 等人发表的最新结果¹²。他们用 MBE 技术在 500 $^{\circ}$ C 下,生长出 C-Si/O 超晶格。Si 层厚度为 1-2nm, O 原子层的生长是利用间断 Si 层生长时在系统中引入适量的 O₂ 气氛,从而使之在 Si 表面被吸附(可能 1-2 原子层),这样交替生长出 9 层 C-Si/O 超晶格,并在 H₂+N₂ 气氛中 420 $^{\circ}$ C 退火 10 分钟。

被吸附在 C-Si 薄膜材料中的 1-2 原子层的 O(键的形态尚不清楚)则成为超晶格中对 Si 起限制作用的势垒层。衬底是(100)取向的低阻 n-Si,用它做成 Schottky 结的 MIS 二极管,在 78V 的反偏置下,获得稳定的强可见光发射,EL 和 PL 的发射谱落在可见光区。估计 EL 效率不低于多孔 Si 的发光。引人振奋的是稳定性非常好,可以连续工作 7 个月以上。同时注意到当 Si 层厚度为 2nm 时,比 1nm 时峰值波长红移 0.1-0.3eV。这证实了量子限制效应的存在。但其发光机制尚待进一步深入研究。他们初步的解释认为是热电子通过 Schottky 结注入到 C-Si/O 超晶格区,通过雪崩效应在超晶格区激发了大量电子-空穴对而产生复合发光。

除了量子限制效应的贡献外, Si-O 络合物可能起了复合中心的重要作用。辐射复合主要还属通过复合中心的间接过程。尚未涉及能带改性的本质。

黄美纯等人对此从理论上进行了研究¹³。他们在密度泛函理论框架内,用混合基从头势法对 $O/Si_n/O/Si_m$ ($m=2n$ 或 $m=2n+1$), $n=3$ 的最简单情况进行了能带结构的理论计算,并进行了周期性原胞的优化,理论计算后可以定性看到在这样的 Si/O 超晶格中,最小带隙出现在 Γ 点,近似为直接带结构。带隙理论值约为 0.6eV。理论值与实验结果偏离 3 倍。他们认为可能由于采用了局域态密度近似(LDA)的不精确性所致,如进一步采用含时间密度泛函理论(TDDFF)可以得到更精确的合理描述。尽管如此,理论研究的结果仍然显示出 C-Si/O 超晶格体系中能带改性的可能性。而这种能带的改性比 Ge/Si 超晶格的能带改性在实验上可能更容易实现。至于超晶格改性的一维局限仍有待进一步研究。

自从量子级连子带跃迁的概念提出之后,人们就曾考虑构建 II-VI/Si, 或比 Si 带隙更大的适宜材料构建 Si 基超晶格(例如 GaP/Si, ZnS/Si 甚至 SiO_2/Si 等),从而通过导带或价带中的子能级级连跃迁实现受激辐射跃迁。然而, GaP、ZnS 为极性材料,难以与共价键 Si 材料实现连续多层完美生长,而 SiO_2 与 Si 中高密度界面态的存在,又可能使 Fermi 能级钉扎在界面。因此,实验上尚未找到一种可与 Si 匹配生长的高带隙的适宜材料。

Ge-Si 体系均属非极性材料,性质相近。尽管它们间晶格失配度 $>4\%$,但应变层生长技术已经成熟。因此,从原理上来说,可以它作为研究起点。

2001 年 L. Friedman 等人报导¹⁴,在 LN_2 温度下他们在带有 $Si_{0.81}Ge_{0.19}$ 的 Si 衬底上生长 $Si_{0.7}Ge_{0.3}/Si$ 的单量子阱,实现了空穴子带 LH_1-HH_1 间的受激跃迁。跃迁能量为 25meV,相应波长约为 $50\mu m$ 。载流子的输运是通过隧穿过程实现,光增益高达 172/cm,显著大于 GaAs/AlGaAs 量子级连激光器的增益值。它可能与 LH_1 能级有较长的寿命($\sim 2ns$)有关。受激光的偏振方向与生长面平行,尤其适宜于研制垂直腔面发射(VCSEL)器件。这是在 Ge/Si 体系上第一个电注入 Si 基激光器的突破,不过发射波长落在远红外区,它可望在空间技术领域中得到应用。但对微电子领域的应用,波长仍不适宜。还需要继续致力于探索到能与 Si 相匹配的完美生长的宽带隙新材料。

四.直接带隙 Si 化物/Si 的发光研究

早在 1968 年 Uirkholz 和 M C Bost 就发现了 β -FeSi₂ 具有带隙为 0.87eV 的直接带结构。90 年代初曾有不少工作开展了 β -FeSi₂ 发光的研究,然而由于晶格失配度很大,企望得到完美的界面特性,难度仍然很大。1993 年 H. Ch. Schafer 曾采用 GSMBE 方法生长了 β -FeSi₂/Si(111), D. R. Peal 也曾生长了 β -FeSi₂/Si_{0.59}Ge_{0.41} 结构,但材料的完整问题未能获得很好解决,因而进展不大。

2000年 Takashi Suemasu 发表了 他的最新进展¹⁵。他们采用离子泵浦的 MBE 生长技术,首先以反应沉积外延生长法在 470℃下,在 n^+ -Si[100]表面沉积了 10nm 厚的 β -FeSi₂ 外延层,再经 850℃ 1 小时的超高真空退火,以改善 β -FeSi₂ 的质量。然后再在 500℃ 生长未故意掺杂的 0.3 μ m 厚 p-Si 层,接着在 900℃ Ar 气氛中退火 14 小时,观测表明,经热处理后, β -FeSi₂ 将在 p-n 结区凝聚为直径~100nm 的小球。随后又在 p-Si 上表面生长 0.7 μ m 厚掺 B 的 p^+ -Si 层,以获得良好的欧姆接触。这样做成了 p-n 结器件。在室温下测得的正向注入下的发射谱,峰值波长约为 1.6 μ m,发光阈值电流密度为 10A/cm²,并观察到 EL 光强随注入电流密度增强的超线性的关系。EL 的发射峰与 PL 峰值波长相对应。

它的制作工艺与微电子工艺兼容性非常好,但 1.6 μ m 发射波长虽依然还长了些,如能使凝聚后 FeSi₂ 小球的尺寸减小到 50nm 以下,藉助量子限制效应有可能使发射波长蓝移到可见光区,是一项有希望的进展。

五. SiGe/Si 量子点及其发光的研究

从物理上考虑 SiGe/Si 量子阱、量子线的发光并未突破间接带复合的动量守恒局限,因此高潮已经过去。

寄希望的是量子点的发光,然而又由于 Ge/Si 的导带偏移 CBO 很小,因而 SiGe/Si 量子点的量子限制效应局域度不会很高,从实验上看,在 SiGe/Si 体系中要生长出合乎量子尺寸的小岛则面密度很小,而密度高的 Ge 岛尺寸又会超出量子限制的尺寸。但基于以下的原因,人们仍然不放弃对 SiGe/Si 量子点发光的探索:

1. Ge/Si 的生长工艺与微电子有很好的兼容性。
2. SiGe/Si 高频 HBT 已相当成熟,达到可产业化的水平。
3. Ge/Si 量子点的可控实现也是发展单电子器件的重要的必经途径。

黄美纯等人曾用密度泛函理论框架下的从头赝势法理论上研究了 Si_{1-x}Ge_xC_y/Si 体系的符结构¹⁶。结果表明,C 在 SiGe 中的引入不仅能够补偿 Ge 在 Si 中的压缩应变(大约 1 个 C 原子可以补偿 9 个 Ge 原子的应变)从而可获得良好的晶格匹配。同时,价带的偏移 VBO 也会随 x、y 值变化。在 Ge 组份固定时,价带偏移 VBO 将随 C 组份(y 值)的增加而减小。反之导带偏移 CBO 将随 C 组份(y)的增加而增加,大约为 50meV/[C] %。面对常用的 x=0.3 的 Si_{1-x}Ge_x/Si 异质界面 VBO>100meV。可见要想对 VCB 有明显的改善,至少在 SiGe 中应加入 1% 的 C 原则上是可能的,但在一个 Si 基微电子芯片生长系统中引入 C 元素则是颇为忌讳的一件事。

另一条途径是由 Shiraki 1995 年提出的近邻限制的(NCS)的 II 型量子阱结构¹⁷,在弛豫的 Si_{1-x}Ge_x衬底上生长张应变的 Si,然后再生长压应变的 Si_{1-y}Ge_y(y>x),

厚度分别为 1nm, 可以获得 II 型异质结构。阱中的电子、空穴均能得到有效的限制, 但由于在实空间它们不在同一位置, 必须依靠隧穿效应实现波函数的交叠。理论计算表明, 最佳交叠权重可达 70%。低温 18K 下光致发光表明 NCS 结构中的 PL 发射峰比普通单量子阱的发光要强得多, 但完全弛豫的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 层的生长难度颇大。

我们¹⁸使用 UHV-CVD 生长技术, 从 S-K 生长模型出发, 在 Si(001)衬底上连续生长了 10 个双层的 5.8ML 的 Ge 和 35nm 厚的 Si, 获得了相干的岛状生长。Ge 岛的平均高度为~17nm, 而横向尺度~180nm, 接近量子限制的条件, Ge 岛密度为 $10/\text{cm}^2$ 。不同温度下测量的 PL 发射谱¹⁹发现两组不同能量的发射峰(NP_{WS} , TO_{WL})和(L_1 , L_2)。 TO_{WL} 和 NP_{WL} 来自 Ge 浸润层的发射, 对应能量为 1.049eV 和 0.991eV, 能量差为 58meV, 相应于 Si-Si TO 声子能量。由此证实 Ge 浸润层与邻近的 Si 层存在着 II 型结构的能带配置。较低能量如 L_1 、 L_2 峰则来源于量子限制的 Ge 岛的 NP 和 TO 发射, 能量差也为~58meV。可见, Ge 量子点也属 II 型量子点。(L_1 , L_2) 谱线较宽是由于量子点尺寸不均一, 发光强度比 TO_{WL} 和 NP_{WL} 低, 则是由于量子点的密度不够大, 但从温度特性来看, L_1 、 L_2 远比 NP_{WL} 和 TO_{WL} 淬灭的慢。它反映出 Ge 量子点具有更强的量子限制效应。从单位发光体积来看, 发光效率也应远比浸润层的发光高得多。

问题是如何在满足量子限制的条件下, 控制 Ge 岛尺寸的均一性, 同时提高它的面密度。

图形生长和诱导成核可能是解决问题的途径, 采用交叉全息成像技术或掩膜版技术, 在覆有光刻胶的 Si 表面进行微尺寸的面阵图形曝光, 用对晶向敏感的选择腐蚀液对曝光后的 Si 进行选择腐蚀。通过工艺条件的控制, 可以获得正锥体状的高密度面阵, 锥顶的线度可以得到量子尺寸。然后在这样的衬底上进行上述的 Ge 岛的生长, 即可获得尺寸均匀可控的高密度 II 型 Ge/Si 量子点。

另一途径是用重离子在 Si 衬底表面注入, 使它的周围产生一定的应力场, 以此作为 Ge 岛诱导成核的中心, 然后再进行多层 Ge 岛的生长, 以获得高密度的 Ge/Si 量子点阵列。

空间配置可控的高密度 Ge/Si 量子点生长的实现, 不仅对提高 Si 基的发光特性很重要, 同时也是研究 Si 基单电子集成电路的必经之道。例如单电子存储器、单电子逻辑面阵的研制等。紧邻的量子点可以通过隧穿效应的耦合实现互连。通过适当的操作程序, 库仑阻塞效应的逻辑门还可以实现单光子的发射和接收。因此, 这种尺寸均匀, 排列可控的 Ge/Si 量子点的实现, 将有可能成为单电子集成芯片, 并成为最终实现 Si 基纳米光电子集成的重要基础。

六、结语

通过 10 年的深入研究,人们充分地运用了能带工程和掺杂工程以及新材料的探索,虽然尚未获得根本性突破,但对 Si 基发光的物理内涵已有了深刻的认识,同时开拓了许多新的研究途径。而对 Si 基发光的应用目标,也得到了更深刻的共识。

Si 基发光的主要应用不在于替代光通信中的以成熟的 III-V 族化合物基的半导体激光器,发光波长方面不必苛求落在石英窗口的 $1.3\mu\text{m}$ - $1.6\mu\text{m}$ 的近红外波段,同时也没有必要花很大代价去企求替代现在已经实现产业化的用于屏幕显示的可见光发光二极管 LED。

一个更深远意义的重大的应用目标就是企望在微电子芯片中,通过 Si 基发光实现光耦合互连,以期突破电子瓶颈效应的局限,大幅度提高电子计算机的运算速度,如能实现 Si 基光激励,同时还将在微电子芯片中引入相干光技术,使微电子芯片具备更新颖的功能。例如在神经网络芯片内部或外部实现互不串扰的高密度的空间全息光互连。将来的纳米光电子芯片必将具有超快的频响特性,光耦合将是希望的互连途径,而纳米结构的器件可能自身就是电子功能与光子功能的统一体。

它所遵循的原则是:

- 1、所探索的高效发光机制,要能够实现制备成电注入高效发光器件,并具有 ns 的响应速度,制备工艺基本应是能与成熟的微电子工艺兼容。
- 2、发光的峰值波长最好在可见光波段,即 Si 光电探测器能够响应的波长范围,以减小对 Si 基芯片的加工要求,有利于简化工艺,降低成本。
- 3、Si 基激光器是最终的追求目标。只有在光激励的条件下,才有可能使响应时间突破 ns 的界限,并引入相干光的全息技术,为更高速率的光互连奠定基础。
- 4、热功耗必须很低,例如达到微瓦级水平,纳米结构和微光学腔的运用可能有利于实现此目标。
- 5、Si-O、(α -Si:H)-Si 和 Si-Ge 体系与成熟的微电子工艺完全兼容,因而尤其成为重点研究的对象,而 nc 结构则是一项必须采用的关键途径。

参考文献

-
- ¹ Cullis A G, Canham L T. Visible light emission due to quantum size effects in highly porous crystalline silicon. *Nature*, 353 (1991), 335-338.
 - ² 王启明, 提高 Si 基材料高效率途径的探索. *物理学进展*, Vol. 16, No. 1(1996), 75-88.
 - ³ Walson W L, Szajowski P F, Brus L E. Quantum confinement in size-selected surface-oxidized silicon nanocrystals. *Sciences*, 262:1(1993), 242-244.
 - ⁴ Tsu R. Silicon-based quantum wells. *Nature*, 364 (1993), 19-20.

- ⁵ Lu Z H, Lockwood D J, Baribeau J M. Quantum confinement and light emission in SiO_2/Si superlattices. *Nature*, 378 (1995), 258-260.
- ⁶ Leong D, Harry M, Reeson K J, etc. A silicon/iron disilicide light-emitting diode operating at a $1.5\mu\text{m}$. *Nature*, 387(1997), 686-688.
- ⁷ Lek Ng Wai, Lourenco M A, Gwillam R M, etc. An efficient room-temperature silicon-based light emitting diode. *Nature*, 410(2001), 192-194.
- ⁸ Pavesi L, Negro Dal, mazzoleni C, etc. Optical gain in silicon nanocrystals. *Nature*, 408(2000), 440-443.
- ⁹ Qin G G, Jia Y Q. Mechanism of visible luminescence in porous silicon. *Solid State Commun.*, 86(1993) 559-563.
- ¹⁰ 孙甲明, 钟国柱, 范希武. 非晶 Si/SiO_2 超晶格结构的交流电致发光. *发光学报*, Vol. 21, No. 1 (2000), 487-491.
- ¹¹ Tong Song, Liu Xiang-na, Bao Xi-mao. Study of photoluminescence in nanocrystalline Silicon/amorphous silicon multilayers. *Appl. Phys. Lett.*, 66 (4) (1995), 469-471.
- ¹² Zhang Q, Filios A, Lofgren C, Tsu R. Ultra-stable visible electroluminescence from crystalline-Si/O superlattice. *Physica(E)* 8 (2000), 365-368.
- ¹³ 黄美纯. 半导体量子结构和 Si 基光电子材料设计的新进展. *厦门大学学报(自然科学版)*, Vol. 40, No.2 (2001), 242-250.
- ¹⁴ Friedman L, Sun G, Soref R A. SiGe/Si THz laser based on transitions between inverted mass light-hole and heavy-hole subbands. *Appl. Phys. Lett.*, 78(4) (2001), 401-403.
- ¹⁵ Takashi Suemasu, Yoichiro Negishi, Kenichiro Takakura, etc. Room temperature $1.6\mu\text{m}$ electroluminescence from a Si-band light emitting diode with $\beta\text{-FeSi}_2$ active region. *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.39 (2000), 1013-1015.
- ¹⁶ LiQing Wu, Meichun Huang. Theoretical study of valence-band offsets of strained $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ (001) heterostructures. *J. Appl. Phys.*, Vol.86 (1999), 142-145.
- ¹⁷ Vsami U, Issiki F, Nayak D K, etc. Enhancement of radiative recombination in Si-based quantum wells with neighboring confinement structure. *Appl. Phys. Lett.*, 67, (1995), 524-.
- ¹⁸ C J Huang, D Z Li, B W Cheng, J Z Yu, Q M Wang. Oblique alignment of columns of self-organized Ge/Si (001) islands in multilayer structure. *Appl. Phys. Lett.*, Vol.77, No.18,2000,2852-2854.
- ¹⁹ C J Huang, Y Tang, D Z Li, B W Cheng, L P Luo, J Z Yu, Q M Wang. Different transfer paths for thermally activated electrons and holes in self-organized Ge/Si (001) islands in a multilayer structure. *Appl. Phys. Lett.*, Vol.78, No.14, 2001, 1-3.

直接带隙硅基材料的计算设计*

黄美纯 朱梓忠

厦门大学物理系, 福建厦门, 361005, mchuang@xmu.edu.cn

摘要

Si 基光发射材料一直是光电子集成(OEIC)工程应用的首选材料, 但是因为体材料 Si 是间接带隙半导体, 不可提供有效的光发射。最近已有若干令人鼓舞的方案, 包括多孔 Si、Si 纳米晶、SiO₂ 超晶格和注硼位错工程等方法, 实现了 Si 基材料的有效发光试验。然而, 要实现高效率、高响应速率的 Si 基发光材料, 以适应超高速、大容量信息处理和传输的要求, 较好的途径是直接设计出具有直接带隙的 Si 基材料。为了避免界面态参与发光过程, 对于提高响应速度至关重要。对于实验研究工作者和材料设计理论工作者都是严峻的挑战。本文将报告作者在材料计算设计方面的一些进展, 该研究预示了获得直接带隙 Si 基材料的可能性。

1 引言

由于 Si 微电子技术越来越接近其量子极限, 信息和通讯对进一步提高传输速率, 开发研制超高速、超大容量的光电子集成芯片提出挑战。于是 Si 基信息光电子材料的研究开发便成为世界范围特别受关注的重大研究课题。

体材料 Si 是间接带隙半导体, 其导带底位于布里渊区 X 点附近, 间接光跃迁必须借助于其它准粒子过程, 如声子的参与, 其跃迁几率远小于直接跃迁, 因此不能成为有效的发光射体。不过, 近年来对 Si 基材料的研究表明, 有可能改变 Si 的这一内禀的缺陷。主要策略包括^[1]: (a)利用布里渊区折叠原理, 选择适当的层数 m, n , 可使 $(\text{Si})_m/(\text{Ge})_n$ 超晶格成为准直接带隙材料; (b)合成 Si 基合金。如 FeSi_2 等^[2], 也具有接近直接带隙的电子结构; (c)在 Si 中, 掺进稀土离子作为发光中心; (d)利用具有强烈发光能力的多孔 Si^{3-4} ; (e)低维 Si 量子结构, 如 Si 量子阱、量子线和量子点的光学特性; (f)Si 纳米晶体^[5]; (g)Si/绝缘体超晶格^[7]和(h)Si 纳米柱(nano-pillars)^[8]等。这些都是实现改造 Si 基材料光电子性质的可能途径。与实验研究平行, Si 基光发射材料的计算设计是一种节约资源的重要方法。

2 Si 基光电子材料实验研究的进展和评述

最近, 关于 Si 基光电子材料和器件的实验研究出现令人鼓舞的进展。除较早发展的多孔 Si 光发射体又有许多发展, 本文不涉及外, 意大利 Trento 大学 L. Pavesi 教授的研究组发表了在 Si 纳米晶上发现光增益的重要论文^[9]。他们同时用两种方法制作低维 Si 纳米晶:

(1) 在超纯石英衬底上用负离子注入工艺 (80keV ; 1×10^{17} Si 离子/ cm^2); (2) 在经热生长 SiO_2 层的 Si 衬底上用负离子注入 Si, 然后进行高温热退火 (1100°C , 1 小时)。前者用于光透射实验研究, 后者用于验证与微电子学的兼容性。透射电子显微镜测量证明, Si 纳米晶的直径约 3 纳米, 它们被嵌入离表面 110 纳米处, 厚度约为 100 纳米。

Pavesi 等人对以上样品进行了发光和光增益的测量和分析, 并提出一个在 Si 纳米晶中实现粒子数反转的三能级图—价带顶、导带底和带隙内的界面态能级。吸收泵浦光 (波长 390nm) 使电子从价带顶跃迁到导带底, 然后快速 (纳秒量级) 弛豫到导带底下方的界面态。界面态上的电子有很长的寿命, 并可实现粒子数反转。由界面态到价带顶的复合有可

* 本工作得到国家自然科学基金(重大项目 69896260 和信息部项目 60077029)的资助。

能出现受激发射。由于描述光放大的一个重要参数是光增益截面, Pavesi 测得每个 Si 纳米晶的光增益截面为 $0.5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ 。虽然这个数值仍然比 InAs 量子点的光增益截面小三个量级。但由于他们采用离子注入方法, Si 纳米晶的面密度比单层 InAs 量子点也高出三个量级, 使得二者的净材料增益大致处于同一数量级。总之, Si 纳米晶在短波激光泵浦下有光增益已经获得实验证实, 是一项颇受重视的新发现, 文章已在 Nature 上发表。

但是, Pavesi 得到的并不是相干光输出, 距离实现 Si 激光器尚有一段路要走。实际上, 覆盖着 SiO_2 的 Si 纳米晶的电子结构依然保留了体材料 Si 间接带隙的某些特征, 还不能像已有的直接带隙材料, 如 GaAs 那样实现电注入式的激光输出。此外, Si 纳米晶的发光依赖于界面态, 是较慢的毫秒量级的发光, 比 GaAs 的纳秒量级发光慢得多。说明其发光过程存在着发热与光子发射之间的竞争。估计用这种方法制作 Si 发光二极管 (LED), 只能获得兆赫量级的开关时间, 与高速光互联所要求的吉赫尚差三个量级。

第二项具有同样重要意义的工作来自美国北 Carolina 大学的报道。华裔学者 Zhang Qi 及其合作者采用结晶 Si/O 超晶格制作 c-Si/O 结构的 LED, 发现它具有超稳定的可见光 (峰值位置 $\sim 2\text{eV}$) 电致发光输出^[10]。他们公布的数据表明, 器件工作七个月发光强度依然稳定, 没有迹象表明有下降趋势。这个特性显然比多孔硅优越。Zhang 的器件是在 $0.01\text{--}0.03 \Omega\text{-cm}$ 的 n-Si (100) 衬底上, 采用分子束外延 (MBE) 得到的。外延 Si 时真空度为 $\sim 10^{-10} \text{ Torr}$, 生长 O 单层时采用把压力降为 $\sim 10^{-7} \text{ Torr}$, 等于在微量氧气氛中曝露短暂时间。重复这个过程生长出 9 层 c-Si/O 超晶格。其中 Si 层的厚度 $\sim 1.2\text{nm}$, O 是一个单层。虽然这种制作工艺需要精确、严格地控制 Si, O 原子层的生长, 但它是可以与 Si 微电子工艺兼容的。对于开发全 Si 基光电子—微电子集成芯片有重大现实意义。

在纳米量级的 Si 层之间插入 O 单层可使 Si 中的电子接受量子约束。我们的理论研究认为 (见下节), 这个机制有可能导致 c-Si/O 超晶格的电子结构往直接带隙方向转变。因此, 可以说明 Zhang 等人获得了成功的原因。

另一项重要进展来自英国的 Surrey 大学。Homewood 教授的研究组建议一种被称为位错工程的方案, 实现了室温 Si 基 LED 的有效发光^[11]。他们采用标准的 Si 片处理工艺, 用离子注入方法把 B 注入 Si 中, 离子轰击过程将在 Si 片内部产生大量不完整性。B 在 Si 中, 既是产生 pn 结的掺杂剂, 又可以用它引入位错环。使用的 n-Si 衬底的电阻率 $\sim 2\text{--}4 \Omega\text{-cm}$ 。在 30keV 能量下, 注 B 的剂量为 $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ 。然后, 样品在 1000°C 的 N_2 气氛下退火 20 分钟, 退火不但能激活掺杂剂, 而且使位错形成一系列小的闭合位错环组成的阵列并使载流子陷入其中。用这种方法形成的位错阵列是一个与 pn 结平行的平面, 位于结周围约 100nm 处。位错环直径的典型值为 $80\text{--}100\text{nm}$, 它们之间的距离 $\sim 20\text{nm}$ 。由于位错环的边界处有相当高的应变场, 会引起能带结构的变化, 预计它将导致位错边的带隙能量增加 $\sim 325\text{--}750 \text{ meV}$ 。用位错工程制作的 Si-LED, 大约 0.5V 起亮, 发光波长峰值依赖于温度, 在 $1.130\text{--}1.150 \mu\text{m}$ 之间。发光响应时间为 $\sim 18 \mu\text{s}$ 。器件的室温外量子效率 $\sim 2 \times 10^{-4}$, 如果计及器件的边反射, 据称外量子效率可达 10^{-3} , 即为 GaAs 的大约 $1/10$ 。作为研发的初始阶段, 是个很有实用前景的结果。

3 超晶格 O/Si_n/O/Si_m/O 的计算设计

关于能够与 Si 匹配的 IV 族元素合金直接隙材料的理论和实验探索, 已有相当长的历史, 一直未能取得突破。最近, 美国加州大学 M. L. Cohen 研究组发表了这类材料计算设计的最新结果^[12]。他们设计了两种可与 Si 晶格匹配的合金: CSi_2Sn_3 和 CGe_3Sn 。这两种合金都具有直接带隙, 但前者的直接带隙不在 Brillouin 区的 Γ 点而在 X 点, 后者则有 Γ 点的直接带隙结构。理论上说, 这些新的 IV 族化合物应当是好的光子材料, 但目前仍然不

知道应当如何把它生长在 Si 片上, 而且保留它们的结构不变。

另一方面, Zhang 的实验研究结果表明 c-Si/O 超晶格是一种可能的 Si 基发光材料。但是他们没有给出该超晶格的原子结构模型。与此相似的结构是 $(\text{Si}_m/\text{SiO}_2)_n$ 超晶格。N. Titt 等曾经对此进行过紧束缚能带计算, 认为存在着直接带隙跃迁^[13]。但是, 在他们的计算中假定 SiO_2 是有序晶体, 而且不考虑 Si 与 SiO_2 界面上 Si 原子排列的重构现象。Punkkinen 等人用更精确的 FPLMTO 方法重复了 Titt 的计算, 发现导带极小值处于 X- Γ 和 R-Z 方向上, 没有直接带隙特征^[14]。因此, 我们认为, 它与 c-Si/O 超晶格是不同的。为此, 我们提出一类 c-Si/O 超晶格模型。考虑到 Si 表面原子各种复杂的重构方式, 因此 O 插层原子在重构的 Si 表面的生长方式也会不同。以最简单的 Si 表面原子两两成对形成二聚化 (Dimer) 结构为例, O 单层的排列方式将与纳米 Si 的层数有关。在 (100) 面生长的纳米 Si, 奇数层的二聚化方向与偶数层的相差 90 度。其表面重构便有 (2×1) 与 (2×2) 的差别。在我们要设计的 $\text{O}/\text{Si}_m/\text{O}/\text{Si}_n/\text{O}$ 超晶格中, Si 的层数 $m=2n$ 或 $2n+1$ 。其中, 取整数 $n \geq 3$ 以避免界面之间的相互作用。

在密度泛函理论框架内, 采用混合基从头赝势法, 已经对 $n=3$ 的最简单情形进行了电子结构的第一性原理计算^[15]。O/Si₆/O/Si₆/O 周期性原胞已经进行了结构优化的计算, 示于图 1。优化后界面处的 Si-O 键长为 1.67Å, 与非晶 a-Si 的 1.6 Å 十分接近。

利用优化后的原胞几何结构, 如图 1, 作为输入, 得到该 Si 基超晶格的能带结构如图 2。由图可以明显看出, (1) 我们已经得到一个近乎直接带隙的 Si 基超晶格结构材料。其最小直接带隙出现在布里渊区 Γ 点。在 S- Γ -Y (Y 点在 k_y 方向布里渊区边界中心) 对称线上, 有很好的 $E_v(k)$ 色散关系。(2) 沿 Γ -X (X 点在 k_x 方向布里渊区边界中心) 方向的最高价带出现几乎无色散的平带, 即 Γ -X 对称方向成为该材料的价带顶。在对材料的光学性能设计中, 希望把 X 点的能量降低, 以便得到理想的直接带隙光子材料, 这是尚须分析和进一步计算的问题。(3) 我们得到的带隙理论值为 0.6eV。这个数值偏小来自局域密度近似(LDA)。

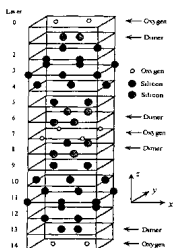


图 1. 超晶格 O/Si₆/O/Si₆/O 的原胞。
Fig.1. A unit cell of O/Si₆/O/Si₆/O
Brillouin zone.

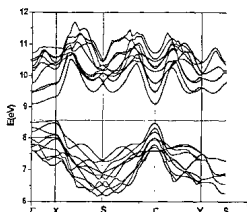


图 2. 布里渊区沿 $k_y=0$ 面各对称线的能带结构。
Fig.2. Band structure on $k_y=0$ plane in superlattice.

近年来发展起来的超越 LDA 的含时间密度泛函理论(TDDFT), 已经对原子和分子的激发态进行了相当成功的应用。预期可以对凝聚态物质的激发态(导带)做出较为精确的描述, 从而得到准确的带隙^[16]。但其计算量太大, 至今还没有看到对任何超晶格体系执行 TDDFT 方法的报道。

Si 基光发射材料作为 Si 基光电子新材料的关键成员, 最近得到实验和理论工作者的高度重视。已经有 Si 纳米晶、注 B 位错工程和 c-Si/O 超晶格等若干种可实现光辐射的方案。但是考虑到光电子器件超高速运作的要求, 材料计算和设计领域的工作, 应当设法找到直接带隙的 Si 基材料。由于 Si 表面原子重构的复杂性, 尚有许多值得探索的空间。实现新型 Si 基微光器和其它光电子器件的可能性越来越大了。

参 考 文 献

1. Iyer S.S., Xie Y.-H., Light Emission from Silicon, *Science*, 1993, 260: 40-46.
2. Leong D., Harry M., Reeson K. J., Homewood K. P., A silicon/iron disilicide light-emitting diode operating at a 1.5 μm . *Nature*, 1997, 387: 686-688.
3. Canham L.T., Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical dissolution of wafer. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, 57: 1045-1048.
4. Cullis A. G. and Canham L.T. Visible light emission due to quantum size effects in highly porous crystalline silicon. *Nature*, 1991, 353: 335-338.
5. Hirschman K. D., Tsybeskov L., Duttaputra S. P. & Fauchet P. M., Silicon-based light emitting devices integrated into microelectronic circuits. *Nature*, 1996, 384: 338-340.
6. Walson W. L., Szajowski P. F., and Brus L. E., Quantum confinement in size-selected surface-oxidized silicon nanocrystals. *Science*, 1993, 262: 1242-1244.
7. Lu Z. H., Lockwood D. J., Baribeau J.-M., Quantum confinement and light emission in SiO_2/Si superlattice. *Nature*, 1995, 378: 258-260.
8. Nassiopoulos A. G., Grigoropoulos S., Papadimitriou S., Electroluminescent device based on silicon nanopillars. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 69: 2267-2269.
9. Pavesi L., Dal Negro L., Mazzoleni C., Franzo G., Priolo F., Optical gain in silicon nanocrystals, *Nature*, 2000, 409: 440-444.
10. Zhang Q. Filios A., Lofgren C., Tsu R., Ultra-stable visible electroluminescence from crystalline c-Si/O superlattice. *Physica*, 2000, E8: 365-368.
11. Ng W.L., Lourenc M.A., Gwilliam R.M., Ledain S., Shao G., Homewood K.P., An efficient room-temperature silicon-based light-emitting diode., *Nature*, 2001, 410: 192-194.
12. Zhang Peihong, Crespi V.H., Chang E., Louie S.G., Cohen M.L., Computational design of direct-bandgap semiconductors that lattices-match silicon., *Nature*, 2001, 409: 69-71.
13. Tit N., Dharma-wardana M.W.C., Existence of direct bandgap transitions in Si/SiO_2 superlattices., *Physics Lett.*, 1999, 254: 233-238.
14. Punkkinen M.P., Korhonen T., Kokko K., Vayrynen I.J., The Electronic band structure of Si/SiO_2 -superlattices: A First-Principles Study. *Phys. Stat. Solidi*, 2000, 182: 1-3.
15. Huang M. C. (黄美纯), Zhu Z. Z. (朱梓忠), A new Si-based superlattice structure with direct band-gap. *The Fifth Chinese Optoelectronics Symposium*, 2001.
16. 黄美纯, 密度泛函理论的若干进展. *物理学进展*, 2000, 20 卷: 199-219.